

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298936

(P2002-298936A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-101399(P2001-101399)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 山崎 芳文

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 山口 康浩

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 パターニングや大面積化が容易で、成膜設備が簡便で低コストで、生産性が高い光電変換素子、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 導体層が設けられた光半導体電極と、対向電極と、前記光半導体電極及び前記対向電極との間に挟持されてなる電解質層と、を有し、前記対向電極が、バインダー中に導電性材料を分散してなる導電性膜を有することを特徴とする光電変換素子、及びその製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体層が設けられた光半導体電極と、対向電極と、前記光半導体電極及び前記対向電極との間に挟持されてなる電解質層と、を有する光電変換素子であって、

前記対向電極が、バインダー中に導電性材料を分散してなる導電性膜を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】 前記導電性膜及び／又は前記導電性材料が、触媒活性材料を担持してなることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】 前記導電性材料が、カーボンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】 前記導電性材料が、金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 5】 前記触媒活性材料が、白金であることを特徴とする請求項 2～4 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 6】 前記半導体層が、多孔質体であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 7】 前記半導体層が、金属酸化物半導体を含んでなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 8】 前記金属酸化物半導体が、酸化チタンであることを特徴とする請求項 7 に記載の光電変換素子。

【請求項 9】 前記バインダーが、高分子バインダーであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 10】 半導体層が設けられた光半導体電極と、対向電極と、前記光半導体電極及び前記対向電極との間に挟持されてなる電解質層と、を有する光電変換素子の製造方法であって、

導電性材料と、高分子バインダー又は高分子バインダー前駆体と、を含む溶液を塗布成膜により導電性膜を形成し、該導電性膜表面にメッキ法にて触媒活性材料を析出させて対向電極を製造することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池、光センサー等に用いられる光電変換素子、及びその製造方法に関するものである。

【従来の技術】

【0002】従来、太陽電池は材料の特性形成方法等の制御性がよい、高い変換効率を得られる等の利点で材料としてシリコンが用いられ実用化されている。しかし、シリコンは現在集積回路などの基板等にも使用され材料としての絶対量が不足することになる。近年、この問題を解決すべく太陽電池の開発が進められ、シリコン太陽電池以外に色素増感型太陽電池も用いられるようになっ

た。色素増感型太陽電池は、古くから非常に低コストで製作できることが知られていたが、変換効率が低いために実用化が困難とされてきた。ところが、色素増感型太陽電池は近年研究が進められ、半導体膜を多孔質化し、その表面に光を吸収する色素を吸着させることにより、シリコンを中心とした接合型太陽電池と同程度の変換効率を得られるような報告があり、実用化を視野に入れた研究開発がなされるようになった（特開平 9-237641 号、特開平 10-92477 号）。

10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような光電変換素子は、構成している光半導体電極およびその対向電極とレドックス電解質の酸化還元反応により機能している。ここで対向電極は、光半導体電極で光励起反応の後続過程にて酸化（または還元）されたレドックス電解質を、還元（または酸化）し再生する役割を担う。対向電極の材料としては、酸化還元反応に対する触媒作用を有し、且つ電気化学的に安定な材料が好ましく、該条件を満たす物として白金が知られている。また、対向電極は外部回路に電流を取り出すための集電電極としての役目を担うため、シート抵抗の低いものが好ましい。シート抵抗は導電性膜の膜厚に応じ低下することから、白金単体を電極とする場合、ある程度以上の厚さにする必要があり、高価な白金を大量に使用しなければならないと言う問題があった。また、一般に厚い白金膜を作製するには、蒸着法、スパッタリング法等の気相法が用いられるが、生産性が悪い、大面積化が困難、設備費／製造コストが高い、等の問題もあった。

20 【0004】この問題に対し、対向電極を、集電電極としての役割と電極触媒としての役割に、機能分離し、それぞれ別々の材料に機能を担わせ複合化すると云う提案が為されている。色素増感型太陽電池用の対向電極においても、導電性金属酸化物膜を集電電極とし、その表面に微量の白金を担持させた複合電極が提案されており、集電電極としての機能を導電性金属酸化物膜に持たせることにより、触媒作用を担う白金量を著しく低減することに成功している（N. Papageorgiou et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 3, p. 876 (1997)）。

30 【0005】しかしながら、前記導電性金属酸化物膜としては、CVD法、スパッタリング法、等の気相法により製造されたものが用いられており、生産性が悪い、大面積化が困難、設備費／製造コストが高い、等の問題は、依然として解決されていない。

40 【0006】従って、本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、バタニングや大面積化が容易で、成膜設備が簡便で低コストで、生産性が高い光電変換素子、及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

<1>半導体層が設けられた光半導体電極と、対向電極と、前記光半導体電極及び前記対向電極との間に挟持されてなる電解質層と、を有する光電変換素子であって、前記対向電極が、バインダー中に導電性材料を分散してなる導電性膜を有することを特徴とする光電変換素子である。

<2>前記導電性膜及び／又は前記導電性材料が、触媒活性材料を担持してなることを特徴とする前記<1>に記載の光電変換素子である。

【0008】<3>前記導電性材料が、カーボンであることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の光電変換素子である。

<4>前記導電性材料が、金属酸化物であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の光電変換素子である。

<5>前記触媒活性材料が、白金であること特徴とする前記<2>～<4>のいずれかに記載の光電変換素子である。

【0009】<6>前記半導体層が、多孔質体であることを特徴とする前記<1>～<5>のいずれかに記載の光電変換素子である。

<7>前記半導体層が、金属酸化物半導体を含んでなることを特徴とする前記<1>～<6>のいずれかに記載の光電変換素子である。

<8>前記金属酸化物半導体が、酸化チタンであることを特徴とする前記<7>に記載の光電変換素子である。

【0010】<9>前記バインダーが、高分子バインダーであること特徴とする前記<1>～<8>のいずれかに記載の光電変換素子である。

【0011】<10>半導体層が設けられた光半導体電極と、対向電極と、前記光半導体電極及び前記対向電極との間に挟持されてなる電解質層と、を有する光電変換素子の製造方法であって、導電性材料と、高分子バインダー又は高分子バインダー前駆体と、を含む溶液を塗布成膜により導電性膜を形成し、該導電性膜表面にメッキ法にて触媒活性材料を析出させて対向電極を製造することを特徴とする光電変換素子の製造方法である。

【発明の実施の形態】以下、本発明の光電変換素子を詳細に説明する。なお、本発明の光電変換素子の説明と共に、その製造方法についても説明する。本発明の光電変換素子は、光半導体電極と、対向電極と、前記光半導体電極及び前記対向電極との間に挟持されてなる電解質層と、を有し、前記対向電極が、導電性材料を分散してなる導電性膜を有する。

【0012】本発明の光電変換素子は、対向電極としての、バインダー中に導電性材料を分散してなる導電性膜（以下、単に「導電性膜」ということがある）は、高い

導電性を発揮すると共に、後述するように湿式塗布法等の簡便な方法によって作製することが可能である。このため、これを備える本発明の光電変換素子は、大面積化が容易、成膜設備が簡便で低コスト、生産性が高い、パターンニングが容易、等の効果を奏する。以下、本発明の光電変換素子の構成を詳細に説明する。

【0013】一対向電極一

対向電極としての導電性膜は、バインダー中に導電性材料が分散されてなるが、該導電性材料としては、アルミニウムなどの一般的な金属等、導電性を有する材料であれば、いずれも用いることができるが、後述するような白金等の触媒活性材料を担持させたり、電解質に晒せれ使用されることから、局部電池機構により容易に酸化劣化してしまうので、耐腐食性を有する導電性材料であることが好適である。導電性材料として耐腐食性材料を用いることによって、電気化学的安定性を保証し、高い信頼性と耐久性を実現することがことができる。このような、導電性耐腐食材料としては、上記性質を満たすものであれば使用する材料に制限はなく公知の材料が使用できるが、好ましい具体例としては、カーボンあるいは金属酸化物を挙げられる。カーボンとしては、グラファイト、カーボンブラック、グラッシーカーボン等の公知のものが挙げられる。これらの中でも、材料コスト、分散膜の電導性等の点で、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックが特に好ましい。金属酸化物としては、導電性酸化物として知られる、酸化すず、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ストロンチウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウムなど、及びこれらの固溶体あるいはドーピング処理体が挙げられる。これらの中でも、酸化すずにアンチモンあるいはフッ素をドーピングしたものは、高い電導性を有し、且つ耐腐食性に優れ、特に好ましい。

【0014】バインダーとしては、電解質に侵されず、電気化学的に安定であり、且つ導電性耐腐食材料を安定に分散保持する物であれば如何なるの物でも構わないが、高分子バインダー；硝子フリットや水硝子等の無機結着剤；等が挙げられる。特に、成膜容易性の観点から、高分子バインダーが好ましい。高分子バインダーとしては、溶液系の電解質を用いる場合には、耐溶剤性を有することが好適であり、例えば架橋硬化系の高分子バインダーを用いることが好ましい。高分子バインダーの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、脂環式ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0015】対向電極としての導電性膜は、導電性材料とバインダーとを混練し、押出し成形法、カレンダー成

形法、インフレーション成形法等の公知の成形法によって、成膜作製することができる。また、バインダーを適当な溶剤に溶解させた溶液中に導電性材料を分散させ、これを塗布成膜し、溶剤を除去することによって、作製することも可能である。また、架橋硬化系の高分子バインダーを用いる場合は、高分子バインダー前駆体を適当な溶剤に溶解させた溶液中に導電性材料を分散させ、これを塗布成膜し、溶剤除去と前駆体の架橋硬化を行うことで、作製することができる。塗布溶液には、必要に応じ、粘土調整剤、界面活性剤、分散安定剤、架橋硬化触媒などの公知の物質を含有させることもできる。導電性材料を溶液に安定に分散させるには、ニーダー、ブラネタリーミキサー等のニーディング型分散装置；3本ロールミル、2本ロールミル等の圧縮せん断型分散装置；コロイドミル等の攪拌混合型分散装置；アトライターミル、サンドミル等の摩擦せん断型分散装置；等の分散装置を用いて分散処理を行うことが好ましい。こうして得られた前記溶液の塗布方法としては、ディップコーティング法やスピンコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法など公知の方法が利用可能である。

【0016】対向電極としての導電性膜は、導電性膜及び／又は導電性材料が、触媒活性材料を担持してなる導電性膜であることが好ましい。このように触媒活性材料を導電性膜及び／又は導電性材料に担持させることで、対向電極に要求される、「集電電極としての高い伝導性」と「電極とレドックス対の間の電荷移動反応をスムーズに行わせる触媒能」を、それぞれ異なる材料に担わせることができ、光電変換効率を向上させることができる。

【0017】触媒活性材料は、導電性材料（粒子）に担持させる場合、導電性材料（粒子）表面の全面を層状に覆っていても、導電性材料（粒子）表面の一部に粒子状に付着していてもよい。また、触媒活性材料は、導電性膜に担持させる場合、導電性膜全体に存在する必要はなく、少なくとも導電性膜が電解質に接する表面にのみ存在すればよい。尚、導電性膜が多孔質構造を取るか、あるいは膨潤性を有し、電解質が導電性膜中に浸透する場合には、膜表面のみならず電解質と接触する内部において触媒活性材料が存在することが好ましい。触媒活性材料が層状を為す場合、その厚さは特に制限はないが、一般に1nm～500nmの範囲であり、5nm～100nm程度が好ましい。触媒活性材料が粒子状を為す場合には、その大きさに制限はないが、1nm～500nm程度が好ましい。とくに該触媒活性粒子の大きさが5nm～100nm程度のものがより好ましい。

【0018】触媒活性材料として具体的には、電解質中に用いる酸化還元対と対向電極との電荷移動反応に対して触媒能を有する材料であればよく、例えば白金やパラジウム、ルテニウムなど触媒作用をもつ公知の材料が使

用できる。とくに触媒活性材料としては白金が好ましい。

【0019】触媒活性材料を担持させる方法としては、導電性膜に担持させる場合、触媒活性材料（粒子）を含有した溶液をディップコーティング法やスピンコーティング法、ワイヤーバー法、スプレーコーティング法等の方法で、導電性膜に塗布する方法；触媒活性材料の前駆体を含む溶液をディップコーティング法やスピンコーティング法、ワイヤーバー法、スプレーコーティング法等の方法で導電性膜に塗布し、加熱処理等によって触媒活性材料前駆体を触媒活性材料に化学変化させる方法；触媒活性材料の前駆体を含む溶液中に導電性膜を浸漬し、メッキ法（電解メッキ法、無電解メッキ法等）によって、触媒活性材料を生成析出させる方法などの湿式法、あるいは、真空蒸着法やスパッタリング法などの乾式法等の、公知の作製方法を用いることができる。また、導電性材料（粒子）に担持させる場合、導電性材料（粒子）の表面に予め触媒活性材料を担持させ、該複合材料をバインダーに分散成膜する方法を用いることができる。これらの中でも、メッキ法、特に電解メッキ法は、非常に簡便でコスト面においても非常に安価である、大面積化が容易である、原材料の無駄が少ない、低温での担持が可能である、一般に有機溶剤を必要としない、等の点で非常に好ましい担持方法である。該メッキ法では、触媒活性材料前駆体を含む化合物を溶媒に溶かした溶液中に、メッキ電極としての導電性膜と、Pt等の金属電極を浸漬した構成にて、両電極間に適当な電圧を一定時間印加することによって電解を行い、メッキ電極上に触媒活性材料を電気化学的に析出させる。触媒活性材料前駆体としては、公知の材料を用いることができ、白金の場合、ヘキサクロロ白金酸あるいはそのアルカリ塩などが好適に挙げられる。また、該メッキ浴の溶媒としては、触媒活性材料前駆体が溶解する物であればよく、水やエタノール、メタノール、イソプロパノールなどの公知の材料を用いることができるが、安全性の点で水が好ましい。

【0020】対向電極としての導電性膜は、上述したが、特に、表面に触媒活性材料が担持され、且つバインダー中に導電性材料を分散してなる導電性膜であることが好ましい。この導電性膜は、白金等の高価な触媒活性材料が担持されてなるが、極少量で十分機能を向上させることができ、低コスト化が図れる。また、対向電極としての導電性膜は、上述したが、特に、導電性材料と、高分子バインダー又は高分子バインダー前駆体と、を含む溶液を塗布成膜により導電性膜を形成し、該導電性膜表面にメッキ法にて触媒活性材料を析出させて製造することが、成膜容易性、設備コストの低減等の観点から好適である。

【0021】このような方法で作製された対向電極としての導電性膜は、前記触媒活性材料担持前後問わず、導

電性膜の緻密性向上、導電性膜に含まれる不純物等を除く等の目的で焼成することもできる。特に焼成は380℃以下で行うことが好ましい。

【0022】対向電極は、上述した導電性膜のみから構成されてもよいし、ガラス等の基板上に導電性膜が設けられた構成でもよい。

【0023】一光半導体電極—

光半導体電極としては、従来公知の光半導体電極を用いることができ、例えば、透明導電性基板上に半導体層が設けられた光半導体電極が挙げられる。

【0024】透明導電性基板は、金属のような導電性がある透明導電性基板からなる構成；金属、導電性金属酸化物、カーボン等の導電性物質を分散させたガラスまたは樹脂の透明導電性基板からなる構成等；表面に透明導電性膜を設けたガラスまたはプラスチックの透明絶縁性基板からなる構成；等、いずれの構成であってもよい。透明導電性膜の材料としては、金属酸化物から構成される公知の透明導電性材料が使用できる。例えば、 ZnO （酸化亜鉛）、 SnO_2 （酸化錫）、 In_2O_3 （酸化インジウム）、 $SnO_2-In_2O_3$ （酸化錫と酸化インジウムの固溶体、略称ITO）などが好適なものとして挙げられる。透明導電性膜材料は抵抗の制御を行うための不純物を含んでもよい。

【0025】半導体層の材料としては、 Si 、 Ge などのIV族の半導体や、 $GaAs$ 、 GaP 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ などの化合物半導体、 ZnO 、 TiO_2 などの酸化物半導体などの公知の材料が使用できる。半導体層の好ましい形態として、多孔質化された半導体層を用いることができる。半導体層と電解質層との間での光電気化学反応を利用した光電変換素子においては、半導体層と電解質層界面での電荷移動反応を効果的に行わせることが重要であり、半導体層を多孔質化することにより、この電荷移動の反応部位を増大させることができる。具体的には例えば、太陽電池においては変換効率の向上が、光センサーにおいては感度の向上がはかれる。また、このような多孔質構造により光が入射する際に生じる光の散乱の効果についても増大され、これによって平坦な場合に比べて、その光の利用効率も向上される。半導体層として多孔質化された半導体層を用いた場合においては、可視光に対して吸収を持たず、いわゆる可視光に対して透明な半導体材料と、その表面に使用する光の波長域に対して吸収を持つ増感色素を担持させた半導体層を用いることも有効な利用形態として挙げられる。

【0026】半導体層の材料としては、金属酸化物半導体も好適に挙げられる。このような材料例として酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化スズ、チタン酸ストロンチウム等などが好適なものとして挙げられる。これらの中でも、酸化チタンはn型の酸化物半導体であり化学的、電気化学的に安定で

好ましい。またキャリア濃度等の制御を行うため不純物をドーブして用いることもできる。半導体層の材料として、酸化チタンを用いる場合、特に酸化チタンの多孔質膜の上に増感色素を担持させたものを用いることが特に有効な形態として挙げられる。

【0027】増感色素としては、増感作用をもたらすものであれば如何なるものでも使用できるが、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等のキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素、フェノサフラニン、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポリフィリン、マグネシウムポリフィリン等のポリフィリン化合物、アゾ染料、フタロシアニン化合物、 Ru トリスピリリル等の錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノ系色素、チオニン系色素等が挙げられる。増感色素は一種のみを用いてもよいが、異なる吸収波長特性をもつ増感色素を併用することにより、さらに太陽光の利用効率を高めることもできる。

【0028】このような増感色素を担持させる方法は、特に制限されるものではなく公知の技術を使用できる。例えば、真空蒸着法などのドライプロセス、スピンコートなどの塗布法、電界析出法、電界重合法や担持させる化合物の溶液に浸す自然吸着法などの方法を適宜選ぶことができる。中でも自然吸着法は、金属酸化物半導体多孔質膜の微細孔のすみずみにまでむらなく確実に機能分子を担持させうる、特別な装置を必要としない、多くの場合は単分子層程度であり必要以上に余分な量がつかないなどの多くの利点を有しており好ましい方法である。また、増感色素と化学反応する反応性基を有する化合物（シラン化合物、チオール化合物などの自己組織化分子）を半導体表面に導入した後、増感色素と前記化合物（自己組織化分子）とを反応させて色素を半導体表面に化学的に結合させてもよい。

【0029】半導体層の形成方法としては、特に限定されるものではなく、蒸着法、スパッタリング法などのドライプロセスや、ゾルゲル法、化学的な手法により作製された半導体微粒子が分散された液を塗布する方法などの公知の方法を用いることができる。

【0030】半導体層として、金属酸化物半導体の多孔質膜を形成する好適な形成方法は、特開平11-144772号に記載の方法等が挙げられる。その具体的な作製方法を以下に示す。金属酸化物半導体前駆体を含むゲル中で該金属酸化物半導体前駆体を反応させることにより、金属酸化物半導体微粒子を生成せしめ、さらに反応によりゾル化させた金属酸化物半導体微粒子コロイド分散ゾルを、塗布することにより金属酸化物半導体の多孔質膜を形成する。この方法では、拡散が規制されたゲル中で金属酸化物半導体微粒子の形成反応が進行するため粗大粒の形成や、粒子の沈降が起らず粒径の小さな超微粒子が均一に分散したコロイド溶液を得ることができ

る。

【0031】また、金属酸化物半導体前駆体を含むゲルを生成する方法としては、金属酸化物半導体前駆体と相互作用する官能基を複数含む化合物を加える方法が1例として挙げられる。いわゆるゾルゲル法では、金属酸化物半導体前駆体である金属アルコキシドのように、加水分解、脱水縮合反応することでゲル化するが、この場合ゲルは $-M-O-M-$ の化学的に強固な3次元ネットワークにより形成されており、再びゾル化させることはできず、一旦ゲル化すると塗布等の手段による加工ができない。これに対して、金属酸化物半導体前駆体と相互作用する官能基を含む化合物との反応により金属酸化物半導体前駆体を含むゲルを生成する方法では、その相互作用の性質を利用することで再びゾル化させ、優れた加工性をもたせることが可能となる。

【0032】金属酸化物半導体前駆体と相互作用する官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基などが挙げられる。金属酸化物半導体前駆体と相互作用する官能基を含む化合物としては、これらの官能基を複数以上ふくむ化合物であり、これらの官能基を含む高分子化合物がその適例として挙げられる。また、アミド酸のように前記官能基を複数種含むものであってもよい。このような化合物として、カルボン酸、アミン、アルコール、アミド酸等の低分子化合物や、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を主鎖、または側鎖に有する高分子化合物が挙げられる。このような高分子化合物の主鎖構造としては特に限定されるものではないが、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、シリコン樹脂、ビニル系重合体、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂等、またはそれらの共重合体構造等の任意の構造を有するものが挙げられ、それら主鎖構造を有する高分子の側鎖または架橋部分に少なくとも一つ以上のカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有するものの中から選択される。これらの高分子化合物のなかでも、側鎖にカルボキシル基を有するポリアクリル酸は、金属酸化物半導体前駆体と相互作用の形態が適当であり好適である。また、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有していない上記と同様の主鎖構造を有する高分子との共重合体等の構造を有していてもよい。また、目的に応じて、これらの2種以上の混合系、またはカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有していない上記と同様の主鎖構造を有する高分子との混合系で使用してもよい。金属酸化物半導体前駆体としては、金属ハロゲン化物、金属錯化合物、金属アルコキシド、金属カルボン酸塩或いはキレート化合物等の金属化合物が挙げられる。使用する溶媒に可溶ならばよく、特

に限定されるものではないが具体例として以下の化合物が挙げられる。例えば、 $TiCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 WCl_6 、 $SnCl_4$ 、 $SrCl_2$ などの金属ハロゲン化物、 $Ti(NO_3)_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ などの硝酸塩、 $V(CH_3COO)_3$ 、 $Zn(CH_3COO)_2$ 、 $Sn(CH_3COO)_4$ などのカルボン酸塩や、一般式 $M(OR)_n$ で表される金属アルコキシドが利用できる。

ここで、Mは金属元素、Rはアルキル基、nは金属元素の酸化数である。例えば、亜鉛ジエトキシド、タングステンヘキサエトキシド、バナジルジエトキシド、スズテトライソプロポキシド、ストロンチウムジイソプロポキシドなどが挙げられる。また、チタン酸ストロンチウムなどの複合酸化物の微粒子薄膜を形成するのであれば、その成分の金属を2種、あるいは多種同時に分子中にふくむダブルアルコキシドも使用できる。酸化チタン微粒子薄膜を形成する場合、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラノルマルプロポキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラノルマルブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラターシャリーブトキシドなどが使用できる。

【0033】さらに、金属酸化物半導体の多孔質膜の作製手順の一例を具体的に説明する。まず、金属アルコキシドをアルコールなどの有機溶媒に加えて混合溶液をつくる。使用される溶媒としては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類を主に用いることができる。このほかホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ベンゼンなど金属アルコキシドを溶解し、かつ金属アルコキシドと反応しないものであれば使用できる。次に、この溶液に、加水分解に必要な水、触媒として塩酸、硝酸、硫酸、酢酸などを加える。使用する金属酸化物半導体前駆体の加水分解のしやすさにより、加える水および酸の量は異なる。チタニウムイソプロポキシドを用いて、酸化チタン多孔質膜を形成する場合、水はチタニウムイソプロポキシドに対して0.05倍モルから4倍モル程度、好ましくは0.1倍モルから等モル程度、酸はチタニウムイソプロポキシドに対して0.02倍モルから2倍モル程度、好ましくは0.05倍モルから0.5倍モル程度加えるのが好ましい。金属アルコキシド-アルコール-水-酸の混合溶液を室温～150℃、好ましくは室温～100℃で攪拌しながら乾燥窒素気流下で還流する。還流温度および時間もやはり使用する金属酸化物半導体前駆体の加水分解のしやすさにより異なるが、チタニウムイソプロポキシドを用いる場合、80℃で30分～3時間程度が好ましい。この還流操作の結果、金属アルコキシドは加水分解されるが、加える水の量がアルコキシ基を加水分解するには不十分ため、上記一般式 $M(OR)_n$ のOR基の一部が加水分解されるにとどまる部分的加水分解状態となる。重縮合反応は進行しておらず $-M-O-M-$ のチェーンはで

きているとしてもオリゴマー状態であり、この状態では溶液は無色透明で粘度の上昇もほとんどない。次に、この溶液を室温にまで温度を下げて、ポリアクリル酸を加える。ポリアクリル酸は水溶性の高分子化合物であり、上に挙げたアルコールなどの有機溶媒には不溶であるが、アルコール中で金属アルコキシドが部分的に加水分解させた溶液には容易に溶解し均一な溶液を得ることができる。これは、ポリアクリル酸のカルボキシル基と金属アルコキシドが塩形成反応により結合し、高分子錯体状の化合物が形成されるためと推定される。次に、この混合溶液にさらに過剰量の水を加えて、室温～150℃、好ましくは室温～100℃に保持すると数分から1時間程度でゲル化し、ポリアクリル酸と金属アルコキシドが架橋構造をとった複合ゲルが形成される。この複合ゲルを80℃程度の温度で5～50時間保持すると、ゲルは再び溶解し半透明なゾルが得られる。これは金属アルコキシドの加水分解、および重縮合が進行するとともに、ポリアクリル酸と金属アルコキシドの塩構造が分解するためである。こうして得られたゾル溶液を、ディップコーティング法やスピンコーティング法、ワイヤーバー法、スプレーコーティング法などによって、適当な基板に塗布する。さらに、300度以上、好ましくは400度以上の高温に加熱すると金属酸化物半導体微粒子の結晶化と金属酸化物半導体微粒子同士の焼結が進行すると同時に高分子相が熱分解して、金属酸化物半導体の多孔質膜が形成される。

【0034】—電解質層—

電解質層としては、公知の溶液系電解質を用いることができる。電解質の溶媒としては、水、もしくはアセトニトリル、ピリジン、ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の極性溶媒、あるいはその混合物が使用できる。電解質には少なくとも酸化・還元の状態変化を起こす物質系である酸化還元対が含まれることが好適である。酸化還元対の例としては、ヨウ化物イオン／ヨウ素、臭化物イオン／臭素、キノノン／ヒドロキノン、鉄(II)イオン／鉄(III)イオン等を挙げることができる。また電解質の電気伝導度を上げる目的で、電解質中に支持電解質を加えてもよい。支持電解質としては、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム等を挙げることができる。このほかに、公知のゲル電解質あるいは固体電解質を用いることもできる。さらに、光半導体電極としてn型半導体を用いる場合には、ポリピロール等のp型導電性高分子；トリアリールアミン誘導体等のホール輸送性材料；CuI、CuSCN等のp型無機半導体；等のp型電子伝導性層を、前記電解質層の代替として用いることができる。同様に、光半導体電極としてp型半導体を用いる場合には、n型導電性高分子；エレクトロン輸送性材料；n型無機半導体；等のn型電子伝導性層を、前記電解質層の代替として用いることができる。

【0035】以下、本発明の光電変換素子の一例を示す。図1は本発明の光電変換素子の一例を示す概略断面図である。光半導体電極10と、対向電極12とを備える。光半導体電極10は、ガラス基板等の透明絶縁性基板14上に透明導電性膜16が形成され、さらにその上に半導体層18が設けられている。対向電極12は、ガラス基板20上にバインダー中に導電性材料が分散されてなる導電性膜22が設けられている。導電性膜22上に触媒活性材料24が担持されている。光半導体電極10と対向電極12とは、光半導体電極10における半導体層18と対向電極12における触媒活性材料24が担持された導電性膜22とを対向させて、封止材26により互いに直接接触することなく合い対面する形で固定されており、その間隙部は電解質28で満たされている（電解質層）。図1に示す光電変換素子は、光半導体電極10における透明絶縁性基板14側から受光させるものである。

【0036】本発明の光電変換素子は、光電気化学電池、エレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセンス素子、光二次電池、光センサー等の用途に供することが可能である。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施の形態を実施例にもとづき、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、本発明の光電変換素子は、上述の実施例にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。

【0038】（実施例1）以下に示すように図1に示す光電変換素子を作製した。

—光半導体電極の作製—

チタニウムテトライソプロポキシド6.4gをエタノール20mlで希釈し、攪拌しながら比重1.38の硝酸を0.51g、水を0.2mlを加えた。以上の混合操作は乾燥窒素気流下で行った。この混合液を80℃に昇温し、乾燥窒素気流下で2時間還流して、無色透明のゾル液を得た。このゾル液を室温に冷却したのち、ゾル液2gに対して攪拌しながらポリアクリル酸0.1gを加えたところ、ポリアクリル酸は完全に溶解し無色透明のゾル液が得られた。このゾル液にさらに2mlの水を加えて無色透明で均一なゾル液を得た。このゾル液をガラス容器に密閉して80℃に昇温した。ゾル液は5分ほどでゲル化し、透明で均一なゲルが得られた。80℃でさらに15時間保持するとゲルは再び溶解して半透明のゾル液が得られた。このゾル液を用いてワイヤーバー法で弗素ドープ酸化錫（以下FTO）を表面にコート（透明導電性膜16）したガラス基板（透明絶縁性基板14）（旭硝子社製、表面抵抗10Ω/□）の上に塗布し薄膜を得た。これを450℃に昇温し20分保持して焼成し、無色透明な膜を得た。この塗布／焼成の工程を10

回繰り返して膜厚 $5\mu\text{m}$ の膜(半導体層18)を作製した。得られた膜の結晶構造をX線回折法により調べた結果、アナターゼ型の酸化チタンが形成されていることが確認された。得られた膜を、増感色素として知られるルテニウム錯体 Ru535 (Solaronix社製)のエタノール溶液(濃度 10^{-3}mol/l)に12時間、浸漬し、表面に増感色素を吸着してなる光半導体電極10を得た。得られた光半導体電極10の表面粗さを触針式表面粗さ計で測定したところ、その粗さの最大振幅は $1\mu\text{m}$ であった。

【0039】-対向電極の作製方法-

導電性材料であるケッチェンブラック微粒子(商品名:EC600JD、ケッチェンブラックインターナショナル社製)5重量部を、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBH-S、積水化学社製)5重量部をn-プロピルアルコール30重量部に溶解した液に混ぜ、サンドミル分散装置(直径2mmのステンレスビーズ使用)にて50時間分散処理した。得られた分散液に、ブロック型イソシアネート(商品名:コロネート2507、日本ポリウレタン工業社製)7重量部を加え攪拌混合し、該液をガラス基板20上にワイヤーバー法にて塗布した後、 160°C 2時間の乾燥硬化処理を行い、導電性材料であるケッチェンブラック微粒子が架橋硬化ポリウレタン樹脂中に分散されてなる導電性膜22を得た。尚、該導電性膜22の膜厚は $100\mu\text{m}$ であった。該導電性膜22表面に触媒活性材料24として白金を電解メッキ法にて担持させた。メッキ浴は水99.9gにヘキサクロ白金(IV)酸六水和物(和光純薬工業社製、純度99.9%)0.1gを溶解させたものである。カソード電極を該導電性膜、アノード電極を白金板として浴温 25°C で両電極間に -2V の電圧を15秒間、印加し、該導電性膜表面に白金を還元的に析出させ、その後、大気中で1時間放置乾燥を行った。このようにして得られた対向電極12は、白金担持量が非常に微少なため、目視上は、白金の存在が確認できないが、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)により調べた結果、白金特有のスペクトルが観測され、導電性膜22上に触媒活性材料24を担持させた対向電極12が形成されていることが確認された。尚、電解メッキ時のクーロン量から、析出白金量はおよそ $8.9\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と概算される。

【0040】-光電変換素子の作製-

透明エポキシ樹脂(Epoxy lite社製 R-86)9gに対して、0.1gの絶縁性緩衝材粒子としてのポリスチレン粒子(直径 $10\mu\text{m}$ 、積水ファインケミカル社製 SP-210)を加え、よく混合した。この混合液に対して硬化剤(Epoxy lite社製 C-323)1.8gを加えよく混合し、絶縁性緩衝材粒子が混合された硬化性ペースト(封止材26)を調整し

た。前記対向電極12の表面の4隅に前記絶縁性緩衝材粒子が混合された硬化性ペーストをスクリーン印刷法によりウェット膜厚 $20\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。該対向電極12の上に前記光半導体電極10を重ね、さらにその上から $250\text{gf}/\text{cm}^2$ の荷重を加えて室温で1時間放置した後、 130°C で30分加熱し硬化性ペーストを硬化させた。電極間の空隙の厚さを、光学干渉式膜厚計により測定した。素子の面内9ヶ所の平均値は $10\mu\text{m}$ でありそのばらつきは $9.5\mu\text{m}\sim 10.5\mu\text{m}$ であった。この電極間に電解質28溶液を注入し光電変換素子を作製した。電解質28としては、エチレンカーボネート、アセトニトリル、p-(tert-ブチル)ピリジンの混合溶液(体積比で4:1:1)10ml中にテトラプロピルアンモニウムアイオダイド1.44gとヨウ素0.076gを溶解させたものを使用した。

【0041】-光電変換特性の評価-

得られた光電変換素子に光半導体電極側から、照度 $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光(波長 530nm)を 1cm 角のマスクを通して照射し、JIS規格に順じて電流・電圧特性を測定し、光電変換特性値(開放電圧、短絡電流、フィルファクター、変換効率)を算出した。評価結果を表1に示す。

【0042】(実施例2)実施例1と同様に光半導体電極10を作製した。実施例1における対向電極12の作製にあたって、導電性材料であるケッチェンブラック微粒子5重量部をアンチモンドープ酸化スズ微粒子(商品名:T-1、三菱マテリアル社製)10重量部に変更した以外は実施例1と同様にして対向電極12を作製した。なお、電解メッキ時のクーロン量から、析出白金量はおよそ $8.9\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と概算される。この光半導体電極10と対向電極12を用いて実施例1と同様に光電変換素子を作製した。そして、実施例1と同様にして評価した光電変換特性の結果を表1に示した。

【0043】(比較例1)実施例1と同様に光半導体電極10を作製した。対向電極12は市販の 0.2mm 厚の白金板(ニラコ製PT-353388)を用意した。なお、白金量はおよそ $1.75\text{g}/\text{cm}^2$ と概算される。この光半導体電極10と該対向電極12を用いて実施例1と同様に光電変換素子を作製した。そして、実施例1と同様にして評価した光電変換特性の結果を表1に示す。

【0044】(比較例2)実施例1と同様に光半導体電極10を作製した。対向電極12は、ガラス基板上に白金をrfスパッタリング法により 500nm の厚さで体積させて作製した。なお、白金量はおよそ $1.7\text{mg}/\text{cm}^2$ と概算される。この光半導体電極10と対向電極12を用いて実施例1と同様に光電変換素子を作製した。そして、実施例1と同様にして評価した光電変換特性の結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	開放電圧 (V)	短絡電流 (A/cm ²)	フィルファクター	変換効率 (%)	白金使用量 (g/cm ²)
実施例1	0.68	1.3×10^{-8}	0.59	5.2	8.9×10^{-8}
実施例2	0.66	1.3×10^{-9}	0.57	4.9	8.9×10^{-8}
比較例1	0.68	1.3×10^{-5}	0.60	5.3	1.75
比較例2	0.68	1.3×10^{-6}	0.60	5.3	1.7×10^{-3}

【0046】実施例および比較例により、貴重で高価な白金使用量を著しく低減できるので、高価な材料を大量に使用することなく低コスト化が図れることがわかる。

また、安価な材料、容易な作製方法で作製でき、大面積化や製造コストの低減が図れ、しかも、従来と同等の光電変換素子特性を得ることができることがわかる。

【発明の効果】以上、本発明によれば、パターニングや大面積化が容易で、成膜設備が簡便で低コストで、生産性が高い光電変換素子、及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

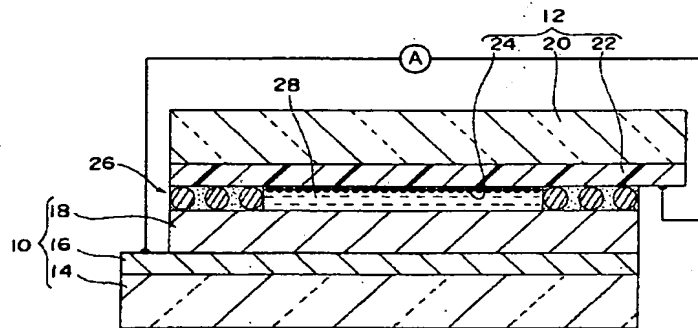
【図1】本発明の光電変換素子の一例を示す概略構成図*

*である。

【符号の説明】

- 10 光半導体電極
- 12 対向電極
- 14 透明絶縁性基板
- 16 透明導電性膜
- 18 半導体層
- 20 ガラス基板
- 22 導電性膜
- 24 触媒活性材料
- 26 封止材
- 28 電解質

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 徹
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA01 AA09 AA14 AA18 AA20
FA03 FA06 GA03
5H032 AA06 AS16 BB05 BB07 CC11
CC16 EE01 EE02 EE04 EE12
EE18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.